Über einige

Phenanthrenderivate.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 25. MAI 1903

VON

HENRY C. P. WEBER

AUS

BLOOMFIELD, N.-J., U.S.A.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG

DRUCK DER STAHEL'SCHEN KGL. HOFBUCHDRUCKEREI

1903.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. *L. Medicus* im Technologischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *L. Medicus* für das mir erwiesene Wohlwollen und die stets bereitwilligst gewährte Förderung und Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Das Studium der Phenanthrenderivate gestaltet sich schon wegen der engen Beziehung dieses Körpers zum Morphin als ein besonders interessantes und verheissungsvolles Gebiet.

Die Beweissführung der verschiedenen Forscher *Fittig* und *Ostermeyer*[1]), *Graebe*[2]), welche durch Abbau zur Diphensäure gelangten, respektive zu substituierten Diphensäuren, z. B. *Strassburger*[3]) p-p-Dinitrodiphensäure, der Beweis der ortho Bindung der Brücke mit dem Diphenylrest, *Schulz*[4]), und die synthetischen Darstellungen des Phenanthrens aus Stilben oder Diphenyl, *Graebe*[5]), aus Diphenyl, und Äthylen, *Barbier*[6]) aus Cumaron und Benzol, *Krämer* und *Spilker*[7]) aus Natrium und o-Brombenzylbromid, *Jackson* und *White*[8]) aus 1 M. Δ' Dihydro α-naphtoesäurester und Natriumacetessigester, *Rabe*[9]) und schliesslich die Synthese von *Pschorr*[10]) durch Abspaltung von Stickstoff und Kondensation unter Wasseraustritt, lassen es als bewiesen erscheinen, dass dem Phenanthren die Formel

zukommt.

In substituierten Phenanthrenen wird die Stellung der eingetretenen Radikale durch die Zahlen 1 bis 10, wie ersichtlich angegeben.

Der mittlere Ring ist nicht als typischer Benzolring aufzufassen. Die zwei Kohlenstoffe 9 und 10 nähern sich in ihren Reaktionen den ungesättigten aliphatischen Kohlenstoffatomen, sie addieren z. B. zwei Atome Brom, und liefern unter Abspaltung von Bromwasserstoff Monobromid, *Fittig* u. *Ostermeyer*[11]), *Haydruck*[12]); dieselben addieren N_2O_3, *J. Schmidt*[13]). Bei der Oxydation von Phenanthren findet der Angriff an diesen zwei C-Atomen statt,

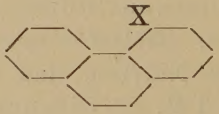
---

1) Ann. 166. 361. 2) Ber. 6. 63. 3) Ber. 16. 2346. 4) Ann. 196. 132. Ann. 204. 95. 5) Ber. 7. 48. 6) Ann. Ch. [5] 7. 532. 7) Ber. 23. 85. 8) Ann. 2. 391. 9) Ber. 31. 1897 10) Ber. 29. 496. 11. Ann. 166. 361. 12) Ann. 167. 177. 13) Ber. 33. 3251.

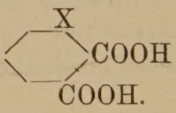
das gebildete Chinon wird relativ leicht zu Diphensäure oxydiert, indem die Kohlenstoffbindung gesprengt wird. A priori ist anzunehmen, dass die nicht numerierten C-Atome die doppelte Rolle eines Benzolkohlenstoffs im äusseren und im mittleren Ring nicht spielen können. Das Phenanthren ist also aufzufassen als Diphenyl mit einer ungesättigten Kohlenwasserstoff-Brücke in der Orthostellung zur Diphenylbindung.

Leider liegt es in der Natur dieses Körpers, dass bei direkter Substitution wenig Anhaltspunkte über die Stellung der eingetretenen Substituenten gewonnen werden können. Bei dem Ersatz von einem Wasserstoff durch ein anderes Radikal sind fünf Isomere möglich, bei Pentasubstitution mit gleichen Substituenten 126 Isomere. Man erhält demzufolge meist schwer zu trennende Gemische. Auch liefert der Abbau keine unzweideutigen Antworten, da ein Produkt

oder



dieselbe Phthalsäure



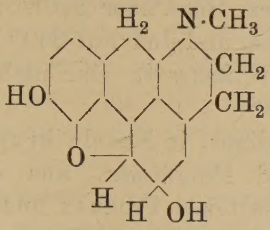
geben würde, Diphensäuren dagegen wenig bekannt sind.

Seitdem diese Arbeit in Angriff genommen wurde, ist die Zusammenstellung der Phenanthrenderivate von *Kunz*[14]) erschienen. Während die Schüler von *A. Werner* sich hauptsächlich mit den Sulfosäuren und den daraus leicht erhältlichen Phenanthrolen und deren Derivate beschäftigt haben, hat *J. Schmidt* sich mit den Nitroverbindungen und den daraus gewonnenen Amidophenanthrenen und deren Derivaten befasst. *Pschorr* hat mit seinen Schülern die verschiedenen Metoxyphenanthrene dargestellt, um deren Zusammenhang mit den Abbauprodukten des Morphins zu studieren. Auffällig ist es, dass unter den beschriebenen Phenanthrenderivaten so wenige mit der Stellung 1 und 4 bekannt sind. Von den in 1 substituierten Phenanthrenen ist bis jetzt nur das 1 Metoxyphenanthren, *Buckow*[15]), beschrieben, von den in 4 substituierten das 4 Metoxphenanthren *Jäckel*[16]) und das 4 Acetyl-

---

[14]) Untersuchungen über Phenanthren 1902. V. Dr. *M. A. Kunz.* [15]) Ber. 33. 169. [16]) Ber. 33. 1828.

phenanthrol. Gerade die Stellung 1 schien von Interesse, ist doch *Pschorr*[17]) in seinen neueren Untersuchungen zu dem Schluss gekommen, dass das Morphin etwa die Formel



hat, also ein Hydrophenanthren mit der Kette N . CH_3 — CH_2 — CH_2 an 10 und 1 gebunden, entgegen der früher aufgeworfenen Formel, welche einer ähnlichen Gruppe die Stellung 4—5 gibt[18]).

Nachdem ich die Bromierung des Phenanthrens in Angriff genommen und dabei nur wenig von dem früher schon Angegebenen abweichende Resultate bekam, versuchte ich über substituierte Benzalazine zum Phenanthren zu gelangen, hatte aber hier nur wenig günstige Resultate und griff schliesslich zu der von *Pschorr*[19]) angegebenen Methode, um zum 1. Nitrophenanthren zu gelangen.

Ueber Bromphenanthrene.

Von den Bromphenanthrenen sind bestimmt charakterisiert:

das Phenanthrendibromid $C_{14}H_{10}Br_2$ von *Hayduck*[20]), *Fittig* und *Ostermeyer*[21]) *Zetter*[22]) *Ney*[23]);

das daraus dargestellte 10. Bromphenanthren;

das 9. 10. Dibromphenanthren, Smp. 163⁰, Nadeln und Tafeln von *Ney*[24]) nach der Methode von *Zetter*[25]) gewonnen, welches mit dem von letzteren beschriebenen Dibromphenanthren, Smp. 158⁰, Tafeln identisch sein dürfte;

das 9, ?. Dibromphenanthren Smp. 115⁰, von *Ney*[26]) und von *Hayduck*[27]) durch Bromieren des 10 Monobromphenanthrens erhalten.

Ferner liegen einzelne Angaben vor über Tribromphenanthren Smp. 126⁰ *(Hayduck)*, über Tetrabromphenanthren, Smp. 183⁰—185⁰,

---

17) Ber. 35. 4377. 18) Ber. 33. 1814 und Ber. 32. 147. 19) Ber. 29. 496. 20) 27) Ann. 167. 180. 21) Ann. 166. 363. 22) 25) 28) Ber. 11. 169. 23) 24) 26) *Ney* Inaug.-Diss. Zürich 1902.

erhalten durch Erhitzen von Phenanthren mit vier Mol. Brom auf 200°—210°; Hexabromphenanthren Smp. oberhalb 245°, erhalten durch Erhitzen von Phen. mit Brom und 1 Mol. Jod auf 280°, Heptabromphenanthren, Smp. über 270°, durch längeres Erhitzen von Phenanthren, Brom und Jod auf 360° und ein Dibromphenanthren Smp. 146°—148° *Zetter*[28]). Gar nicht näher charakterisiert sind:

„ein sehr beständiges, in Nadeln krystallisierendes Produkt" von *Fittig* und *Ostermeyer*, aus den Mutterlaugen von $C_{14}H_{10}Br_2$, erhaltenes Produkt und

ein aus den Mutterlaugen nach *Hayduck*[31]) erhaltener gelber Körper, vom Smp. 202°, welcher in Äther schwer löslich ist.

Ney bezeichnet dieses gelblichweisse Pulver als ein Gemenge, das wahrscheinlich aus Anthrachinon mit Bromphenanthrenen, besteht. Ich möchte dasselbe jedoch mit dem weiter unten beschriebenen neuen Tetrabromphenanthren in Beziehung bringen.

Bei den Versuchen, welche ich durchgeführt habe, konnte folgendes konstatiert werden: Ich arbeitete zuerst mit einer Lösung von Phenanthren in Schwefelkohlenstoff. Später wurde Äther als Lösungsmittel gewählt; ich konnte aber in keinem Fall die direkte Ausscheidung von den Nadeln des Dibromids beobachten. Die Lösungen hatten dabei eine Konzentration von 50 gr. Phenanthren in 200 c. c. Lösungsmittel. *Ney*[29]) gibt an, dass stets, schon während des Bromzusatzes reichliche Mengen von Phenanthrendibromid ausfallen, und kritisiert die Angaben von *Zetter*[30]). Es wurde nach dem Erscheinen der Arbeit von *Ney* nochmals ein Versuch durchgeführt. Drei Gramm reines Phenanthren wurden in 15 c. c. wasserfreiem Äther gelöst, und die berechnete Menge Brom bei 0° zugetropft. Eine Abscheidung von festem Phenanthrenbromid fand auch hier nicht statt, wohl aber trübte sich die Lösung und trennte sich beim Stehen in zwei Schichten, von denen die untere nach dem Entfernen des Äthers im Vacuum zur Kristallmasse von Dibromphenanthren $C_{14}H_{10}Br_2$ erstarrte.

Durch Behandeln von Phenanthren mit 4 Mol. Brom bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich das im experimentellen Teil beschriebene Tetrabromphenanthren vom Smp. 225° und daraus

---

28) Bericht 11. 169. 29) Inaug. Diss. Zürich 1902. p. 16. 30) Ber. 11. 169. 31) Ann. 167. 182.

bei der Oxydation ein scharlachrotes Tribromphenanthrenchinon; folglich steht in der Verbindung ein Bromatom in der Brücke. Ein gelbliches Produkt, welches unter ähnlichen Bedingungen wie dasjenige von *Hayduck* gewonnen wurde, und nach längerem Behandeln mit Äther, in welchem es fast unlöslich ist, in der Nähe von 200° schmilzt, wurde in Tetrabromphenanthren, Smp. 225°, und Dibromanthracen, Smp. 219°, zergliedert. Ich halte es für wahrscheinlich, dass dieses das Produkt ist, welches *Hayduck* in den Händen gehabt. Durch Lösungsmittel lässt sich das Gemisch nur sehr schwierig trennen, aus Eisessig, Toluol krystallisiert ein Gemisch, das beim weiteren Behandeln mit diesen Lösungsmitteln nur sehr langsam den Schmelzpunkt ändert. Durch Sublimation ist dagegen die Trennung der zwei Körper ziemlich glatt zu erzielen.

Die Mutterlaugen von der Einwirkung von Brom auf Phenanthren lieferten noch das 10 Monobromphenanthren, das in Nadeln und Tafeln krystallisierende 9. 10. Dibromphenanthren und eine ölige Masse, die bei der Vacuumdestillation Phenanthren, gemischte Bromide und verkohlte Rückstände gab. Es gelang mir nicht das Öl durch Lösungsmittel in einzelne Bestandteile zu zerlegen, und jetzt, nach zwei Jahren, zeigt dasselbe keine Andeutung einer Krystallisation.

Ueber Substituierte Benzalazine.

Versuch von diesen Körpern zu subtituierten Stilbenen zu gelangen.

Die Benzalazine, welche zuerst von *Curtius* und *Jay*[31]) beschrieben wurden, werden erhalten, wenn man die berechnete Menge eines aromatischen Aldehyds mit einer Lösung eines Hydrazinsalzes zusammenbringt. Es erfolgt dann glatt, unter Wasseraustritt, die Bildung des Azins nach dem Schema

$$\mathrm{R.CH}\;\boxed{\mathrm{O}\;\begin{matrix}\mathrm{H.}\\ \mathrm{H.}\end{matrix}}\begin{matrix}\mathrm{N.}\\ |\\ \mathrm{N.}\end{matrix}\boxed{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H.}\end{matrix}\;\mathrm{O}}\;\mathrm{HC.R.}$$

Diese Körper zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser aus und können daher zur Ausscheidung von Aldehyden aus wässrigen Lösungen dienen. Aus Alkohol und Äther, in welchen dieselben in der Wärme meist ziemlich leicht löslich sind, scheiden

31) J. pr. [2] 39. 45.

sich die Benzalazine schön krystallisiert aus. In verdünnten Säuren und Alkalieen sind dieselben unlöslich, werden jedoch durch konzentrierte Säuren, unter Wasseraufnahme, in ihre Komponenten gespalten. Von den aromatischen Aldazinen hat *Curtius* dargestellt.

Benzalazin $C_6 H_5 . CH. N . N . CH . C_6 H_5$

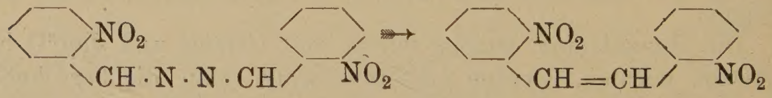
o-Nitrobenzalazin $(NO_2) C_6 H_4 CH. N . N . CH . C_6 H_4 (NO)_2$

o-Oxybenzalazin $(HO) C_6 H_4 CH. N . N . CH . C_6 H_4 (OH)$.

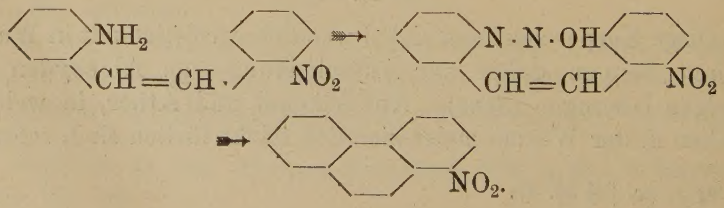
Folgende Angabe aus der Arbeit von *Jay* veranlasste mich zu den Versuchen.

„Benzalazin zerfällt beim Kochen glatt in Stickstoff und Stilben. Elf g reines Benzalazin wurden aus einem Fraktionierkolben überdestilliert. Bei schnellem Destillieren ging die Masse unter heftiger Siedeerscheinung, (Gasentwicklung) zwischen 325 . und 327 ⁰ über. Die übergehende Flüssigkeit erstarrte sofort krystallinisch, enthielt aber noch reichlich Stickstoff. Bei nochmaligem Destillieren siedet der Körper bei 310⁰, das dritte Mal zwischen 305⁰—310⁰. Die sehr regelmässige Gasentwicklung hörte beim zweiten Destillieren plötzlich auf, das Destillat war nun stickstofffrei. Aus Alkohol umkrystallisiert wurden grosse Blätter Smp. 124⁰ erhalten.“ Diese erwiesen sich als Stilben.

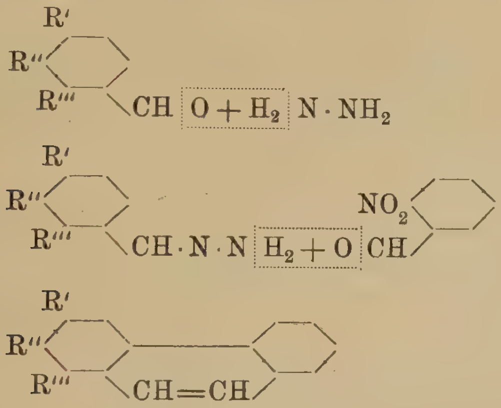
Wäre es geglückt aus dem o-Nitrobenzalazin das o-o-Dinitrostilben darzustellen, so hätte folgender Weg zu einem 1 Nitrophenanthren führen müssen:



Würde dann die eine Nitrogruppe im Stilbenderivat reduziert, in die Diazoverbindung übergeführt, so wäre man dann allen Erwartungen nach durch Schütteln mit Cu-Pulver zu dem entsprechenden Phenanthrenprodukt gelangt, wie dieses bei den α-Diazophenylzimmtsäuren der Fall ist.



Eine Verallgemeinerung wäre insofern bei dieser Methode möglich, als Hydrazine vom Typus $R.CH{=}N.NH_2$, wie z. B. Benzalhydrazin $C_6H_5CH.N.N.H_2$[32]), mit einem zweiten Molekül Aldehyd Azine liefern. Man käme so von den gemischten Azinen zu beliebigen Phenanthrenderivaten, z. B.



und dieses wie oben

Die Darstellung dieser Hydrazine erfordert allerdings das nicht gerade leicht erhältliche wasserfreie Hydrazinhydrat, da dieselben sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit nach dem Schema

$$2\,C_6H_5CH.N.NH_2 + H_2O = C_6H_5CH.N.N.C_6H.C_6H_5 + N_2H_4.H_2O$$

umsetzen.

Leider gelang es beim o-Nitrobenzalazin nicht, dasselbe in o-o-Dinitrostilben überzuführen, noch bei dem o-Omidobenzalazin. *Curtius* berichtet uns in seinen weiteren Arbeiten mit diesen Verbindungen über keinen weiteren Versuch, aus denselben Stilbenderivate darzustellen.

Da ich für das o-Nitrobenzalazin einen um 22° höheren Smp. gefunden, als *Jay*[33]) angibt, habe ich Darstellungsmethode und Analysen noch einmal angegeben. Zum glatten Schmelzen waren Mengen von 1 gr o-Nitrobenzalazin überhaupt nicht zu bringen, da es unter Feuererscheinung verpuffte. Versuche, bei welchen der Körper in gelöstem Zustand auf Temperaturen, welche ziemlich hoch über dem Schmelzpunkt des Azins lagen, erhitzt wurde, lieferten negative Resultate, ebenso das Erhitzen im festen Zustand unter Zugabe von Sand etc. als Verdünnungs-

---

32) J. pr. [2] 44. 537.

33) J. pr. [2] 39. 45.

mittel und versuchte Vacuumdestillation. Diese ungünstigen Resultate im Gegensatz zu dem glatten Verlauf der Reaktion bei dem Benzalazin, beruhen jedenfalls auf der Nähe der zwei NO_2 Gruppen zu der Gruppe oder der momentan entstehenden CH=CH-Gruppe. Interessant ist die bei der Zersetzung auftretende Cyanbildung. Um vor allen Dingen die explosiven Eigenschaften, welche das o-Nitrobenzalazin zeigte, zu umgehen, wurde das Omidobenzalazin

$$NH_2C_6H_4CH.N:N.CHC_6H_4NH_2$$

dargestellt. Darstellungsmethode ist wie bei der Nitroverbindung. Schmelzpunkt konnte nicht konstatiert werden, da das o-Amidobenzalazin beim Erhitzen über 220° anfängt sich zu schwärzen, und ohne zu schmelzen sich zersetzt. Beim längerem Aufbewahren nimmt es unter Umlagerung einen mit der Zeit sinkenden Schmelzpunkt an. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Benzalazinen zersetzt es sich schon langsam beim Kochen seiner Lösung, indem o-Amidobenzaldehyd entweicht.

Das o-Amidobenzalazin verhielt sich gegen alle Versuche, den Stickstoff aus der Verbindung zu entfernen, fast genau wie die o-Nitroverbindung. Zwar verpuffte dasselbe nicht so wie diese beim Erhitzen, lieferte aber immer unhandhabbare Harze und verkohlte Produkte.

Da es mittelst o-Benzalazin nicht glückte, zu dem o-o-Dinitrostilben zu gelangen, und das o-Amidobenzalazin sich wegen seines nicht weniger ungünstigen Verhaltens und der relativ schweren Erlangbarkeit des Ausgangsmaterials ausschloss, musste davon abgesehen werden, auf diesem Weg zum 1 Nitro- resp. 1 Amidophenanthren zu gelangen.

Synthese des 1. Nitrophenanthrens.

Die ersten Angaben über die Nitrierung des Phenanthrens wurden von *Graebe*[34]) gemacht. Indem er Phenanthren mit konzentrierter Salpetersäure behandelte, erhielt er ein Produkt, das bei 70°—80° schmolz. Es war dieses offenbar ein Gemisch, das der Hauptsache nach aus dem Mononitrophenanthren, Smp. 73°—75°, bestand. *G. Schmidt*[35]) behandelte reines Phenanthren, mit $3^1/_2$ Teilen groben Sand vermischt, mit 8 Teilen Salpeter-

---

[34]) Ann. 167. 155. [35]) Ber. 12. 1154.

säure, sp. gw. 1,35, und liess es 3 bis 4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Er erhielt so ein Gemisch von 3 Isomeren Mononitrophenanthrenen, die er durch oftmalig wiederholte, abwechselnde Krystallisation aus Alkohol, Äther, Toluol und Eisessig trennt. Er beschreibt dieselben wie folgt:

α. Mononitrophenanthren, Smp. 73°—75°,

aus Eisessig oder Alkohol als strohgelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln, leicht reduzierbar, bildet die Hauptmenge der 3 Produkte.

β. Mononitrophenanthren, Smp. 126°—127°,

von Ansehen und in der Löslichkeit wenig verschieden von dem α-Produkt. Etwas schwieriger als jenes zum Amidophenanthren reduzierbar, ebenso etwas schwieriger zum Chinon oxydierbar. Geringste Ausbeute.

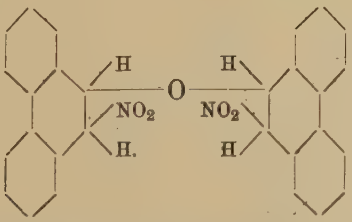
γ. (3) Nitrophenanthren, Smp. 170°—171°,

etwas dunkler gefärbt als α und β, aus Alkohol oder Eisessig in glänzenden kleinen Blättchen. Leicht reduzierbar und oxydierbar.

Löwenstein[36]) gibt an, dass er keine dieser Produkte, weder nach der Vorschrift von *Graebe*, noch nach derjenigen von *G. A. Schmidt*, erhalten habe.

Das γ-Nitrophenanthren wurde jedoch von *J. Schmidt*[37]) wieder beschrieben, und von diesem als 3. Nitrophenanthren erkannt, indem er dasselbe in das bekannte 3 Nitrophenanthrenchinon überführte.

Das 10 Nitrophenanthren, Smp. 116° — 117°, hellgelbe glänzende Nadeln, hat *J. Schmidt*[38]) beschrieben. Salpetrige Säure lagert sich an Phenanthren unter Bildung von Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd,



, an.

36) Inaug. Diss. Zürich 1898. 37) Ber. 34. 3531. 38) Ber. 33. 3257.

Dieses geht beim Kochen mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung in 10 Nitrophenanthren über.

In einer Notiz[39]) gibt *J. Schmidt* an, die fünf isomeren Mononitrophenanthrene isoliert zu haben, hat aber bis jetzt keine weiteren Angaben darüber gemacht.

Es wären somit das 3 und 10 Mononitrophenanthren bekannt, während die Verbindungen α und β, von *G. Schmidt* noch keinen Stellungsbeweiss gefunden und das fünfte theoretisch mögliche Isomere überhaupt noch nicht beschrieben ist. Dafür sind für die Mononitrophenanthrenchinone in der Literatur 8 verschiedene Angaben gemacht, während die Theorie nur 4 Isomere voraussieht.

G. Schmidt beschreibt drei Nitrophenanthrenchinone, welche er aus seinen drei Nitrophenanthrenen darstellte:

Smp. 215°/220°, orangegelbe Blätter, aus α-Nitrophenanthren, Smp. 73°/75°;

Smp. 260°/266°, orangegelbe flache Nadeln, aus β-Nitrophenanthren, Smp. 126°/127°;

(3) Smp. 263° unter Zersetzung, orangegelbe, lange Nadeln, aus γ-Nitrophenanthren, Smp. 170°/171°;

Schwabacher[40]) beschreibt ein Produkt,

(3) Smp. 276°, orangegelbe Nadeln, welches er durch Behandeln von 9 Bromphenanthren mit einem Gemisch von konzentrierter und rauchender Salpetersäure, neben Nitrobromphenanthren, erhielt.

J. Schmidt[41]) stellte aus 3 Nitrophenanthren, Smp. 170°/171°, ein Chinon,

(3) Smp. 279°/280°, Nadeln dar.

Lachowicz[42]) stellte aus Chlorphenanthron durch Erwärmen mit Salpetersäure (sp. gw. 1,3) ein Chinon,

(3) Smp. 281°/282°, orangegelbe Blätter, dar.

Anschütz und *Schultz*[43]) stellten das 2 Nitrophenanthrenchinon dar durch Kochen von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure von sp. G. 1.4;

(2) Smp. 257°, goldgelbe Blätter.

Dasselbe Produkt wurde später noch von *Löwenstein*[44]) und *Schwabacher*[45]) beschrieben.

---

39) Ber. 34. 1463. 40) Inaug.-Diss. Zürich 1901. Ann. d. Ch. 321. 337. 41) Ber. 34. 3117. 42) J. pr. [2] 28. 172. 43) B. 9. 1404. 44) Inaug.-Diss. Zürich 1898. 45) Inaug.-Diss. Zürich 1901.

Endlich geben *Kehrmann* und *Kikine*[46]) Mononitrophenanthrenchinon an,

Smp. 160°/161°, durch Behandlung von Phenanthrenchinon mit rauchender Salpetersäure erhalten, machen jedoch keine weiteren Angaben.

J. Schmidt[47]) summiert vier der Angaben in folgenden Worten: „Somit ist das von *G. A. Schmidt* beschriebene γ-Nitrophenanthrenchinon, das sicherlich nicht einheitlich war, aus der Literatur zu streichen. Die Angabe von *Schwabacher* und *Werner* über den Smp. des 3 Nitrophenanthrenchinons ist nicht ganz genau. Die von *Lachowicz* aus Chlorphenanthron, durch Erwärmen mit HNO_3 erhaltene Verbindung, für welche der Smp. 281°/282° angegeben ist, ist höchst wahrscheinlich als 3 Nitrophenanthrenchinon auszusprechen."

Allerdings stimmen Smp. und Darstellungsweise des Chinons von *Lachowicz* mit dem von *Schwabacher* und *Werner* ungefähr überein, jedoch beschreibt *Lachowicz* seine Verbindung als in Blättern krystallisierend, während die anderen Angaben alle auf „Nadeln" übereinstimmen.

Das 2 Nitrophenanthrenchinon wurde von *Anschütz* und *Schultz* dadurch charakterisiert, dass sie dasselbe in die entsprechende Diphensäure[48])[49]) überführten.

Es bleibt somit ein in der Literatur angegebenes Nitrophenanthrenchinon übrig, für welches die Theorie keinen Platz hat, welches also wahrscheinlich auf falscher Angabe beruht, nämlich von den drei Verbindungen, Smp. 215°/220°, Smp. 260°/266°, Smp. 161°/162°, eins.

Anhaltspunkte über die Stellung der verschiedenen Substituenten aus den Schmelzpunkten zu gewinnen, scheint bis jetzt nicht möglich, da dieselben ziemlich regellos variieren. *J. Schmidt* macht schon auf das eigentümliche Verhalten der Schmelzpunkte bei 3 und 9 Amidophenanthren gegenüber den gleichen Nitroverbindungen anfmerksam. 3 Amidophenanthren schmilzt niedriger als 9 Amido, während bei den entsprechenden Nitroverbindungen die Verhältnisse umgekehrt liegen. Ein ähnliches lässt sich bei den Metoxy- und Acetoxyverbindungen verfolgen. Das 2 Metoxyphenanthren schmilzt niedriger als die

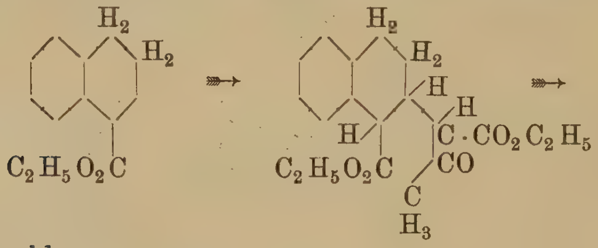
---

46) Ber. 32. Seite 2633. 47) Ber. 35. 3118. 48) Ann. d. Ch. 203. 10. 49) Ber. 16. 2346.

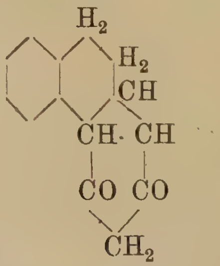
Acetoxyverbindung (um 43° C.); zur 3 Verbindung sinken die beiden Schmelzpunkte ziemlich parallel (Unterschied 55°); bei Stellung 4 wechseln die Verhältnisse. Das 4 Acetoxyphenanthren schmilzt (um 9°) niedriger als die entsprechende Metoxyverbindung; die Schmelzpunkte steigen dann wiederum ziemlich gleichmässig zur Stellung 9 resp. 10. (10 Acetoxyphenanthren schmilzt 19° niedriger als 10 Metoxyphenanthren.)

Um zu dem 1 Nitrophenanthren zu gelangen, wurde die von *Pschorr*[50]) angegebene Methode angewandt. Es ist dieses die einzige glatt verlaufende Phenanthrensynthese bis jetzt geblieben. *Rabe*[51]) baute das Phenanthren aus Naphthalin auf, doch dürfte der eingeschlagene Weg nur selten zu diesem Ziele führen. Seine Synthese war wie folgt:

Naphthalin ⟶ α-Naphthalin sulfosäure ⟶ α-Naphthonitril ⟶ α-Naphthoesäure ⟶ △′ Dihydro-α-naphthoesäureester; dieses liefert mit einem Molekül Natriumacetessigester



gibt Ringschluss



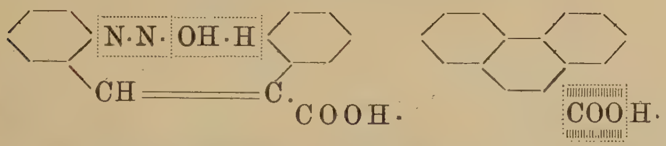
Diketo octo hydrophenanthren

Diese Verbindung liefert bei der Zinkstaubdestillation Phenanthren (ölig), das durch Oxydation zu Chinon (0,25 g) charakterisiert wurde. Diese Methode dürfte sich also schon wegen der Zinkstaubdestillation als Darstellungsmethode ausschliessen.

---

50) B. 33. 162 u. f. 51) B. 31. 1897.

Die Reaktionen der *Pschorr*'schen Phenanthrensynthese verlaufen jedoch alle in mässigen Temperaturgrenzen. Nach dieser wird die o-Diazoverbindung einer substituierten α-Phenylzimmtsäure mit molekularem Kupferpulver geschüttelt, der Stickstoff wird eliminiert und es entsteht unter Kuppelung eine Phenanthren-10-Carbonsäure. Diese spaltet beim Erhitzen mehr oder minder leicht CO_2, ab und liefert ein Phenanthren.



Dass die Kuppelung tatsächlich mit dem Orthokohlenstoffatome des zweiten Ringes stattfindet, war nicht direkt bewiesen, es konnte ja schliesslich ein Meta oder Paraatom in Reaktion treten, jedoch ist es ausser allem Zweifel, dass bei dieser Reaktion das typische Phenanthrenringsystem entsteht, so z. B. wegen der Identität der 10 Phenanthrencarbonsäure von *Pschorr* mit der aus Phenanthren dargestellten 10 Carbonsäure von *Japp* [52]) und des 3 Oxyphenanthrens nach *Pschorr* [53]) mit dem 3 Oxyphenanthren von *J. Schmidt* [54]) aus dem 3 Amidophenanthren.

Der einzige schwache Punkt der Synthese bleibt noch die CO_2-Abspaltung aus der Phenanthrencarbonsäure. Dieselbe führt nur in einzelnen Fällen zu günstigen Resultaten, in vielen wird dadurch eine weitergehende Zersetzung bedingt. *Buckow* [55]) ist es gelungen das 1 Metoxy- und das 2,3 Metoxyphenanthren in genügenden Mengen zur Analyse zu gewinnen; *Wolfes* [56]) bekam zur Analyse nicht genügend 5 Metoxphenanthren, ebenso *Scherer* [57]) bei 3 Acetoxy- und *Bukow* [58]) bei 3 Metoxyphenanthren u. a. m.

In der vorliegenden Synthese wurde o-Nitrobenzaldehyd mit o-Nitrophenylessigsäure nach der *Perkin*'schen Zimmtsäuresynthese in Reaktion gebracht. Es bildet sich dabei die (α)o-Nitrophenyl-o-nitrozimmtsäure,

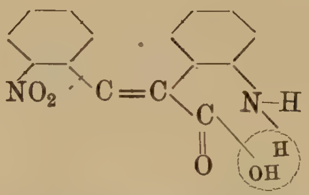
$$\begin{array}{l} C_6H_4(NO_2).C.H \\ \qquad\qquad\quad \| \\ C_6H_4(NO_2).C.COOH. \end{array}$$

Aus dieser wurde im ersten Teil der Arbeit der Äthylester dargestellt, und in diesem die eine Nitrogruppe reduziert.

---

52) Soc. 37. 86. 53) Ber. 33. 1827. 54) Ber. 34. 3531. 55) Ber. 33. 170. 56) Ber. 33. 1827. 57) Inaug.-Diss. Zürich 1902. 58) Ber. 33. 175.

Es hatte dieses seinen Grund darin, dass, falls die neu auftretende NH_2-Gruppe im α-Phenylring sich befand, eine innere Anhydridbildung ähnlich wie bei der o-Amidophenylessigsäure zu erwarten war.



Tatsächlich wird bei der Reduktion mit Ammoniumsulfhydrat die Nitrogruppe des β-Benzolrings reduziert, wenigstens vorwiegend nur diese. Der Ester der α-Orthonitrophenyl-o-nitrozimmtsäure wurde mit der theoretischen Menge einer titrierten alkoholischen Ammoniumsulfhydratlösung zum (α) Orthonitrophenyl-o-amidozimmtsäureäthylester reduziert. Dieser wurde nach der Diazotierung durch Schütteln mit Kupferpulver in den 1 Nitrophenantren-10-carbonsäureäthylester übergeführt. Dem Versuch aus diesem Ester, welcher sehr schön krystallisiert, die freie Säure darzustellen, stellten sich jedoch ganz unerwartete Schwierigkeiten entgegen. Es gelang durch keine der im experimentellen Teil näher bezeichneten Methoden den Ester wiederum zu verseifen. Die Veresterung der (α) Orthonitrophenyl-o-nitrozimmtsäure erfolgt schon ziemlich langsam und diese Wirkung der benachbarten NO_2-Gruppe scheint durch die Ringschliessung verstärkt zu werden.

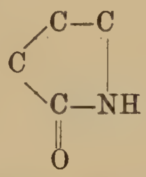
Um zur 1 Nitrophenanthrencarbonsäure zu gelangen, musste also von der (α) Orthonitro-o-nitrophenylzimmtäure selber ausgegangen werden. Diese wurde wie deren Ester mit der berechneten Menge Ammoniumsulfhydrat reduziert. Die daraus erhaltene (α)-Orthonitrophenyl-o-amidozimmtsäure trat in zwei Isomeren auf, wie dieses schon in ähnlichen Fällen von *Pschorr*'s Schülern beobachtet worden ist. Die niedriger schmelzende Form ging beim Erhitzen in die höher schmelzende über. Aus dieser wurde dann mit Kupferpulver die 1 Nitrophenanthren-10-carbonsäure dargestellt.

Die Überführung dieser Säure in das entsprechende Nitrophenanthren gelang nur schlecht und bei Anwendung von geringen Mengen. Das hieraus dargestellte Nitrophenanthren zeigte die

Eigenschaften des von *G. Schmidt* beschriebenen γ-Nitrophenanthren und schmolz glatt bei 126°/127°.

Stellungsbeweis der 1 Nitro-10-Phenanthren-carbonsäure.

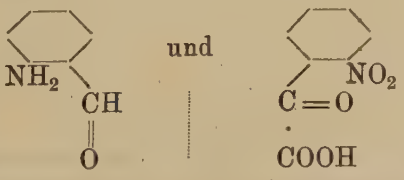
Dass bei der α-Orthonitrophenyl-o-nitrozimmtsäure das im β-Phenylring befindliche NO_2 reduziert wurde, ging schon daraus hervor, dass das Amidoprodukt keine Neigung zur Anhydridbildung zeigte. Nach der Reduktion der reinen Nitrosäure schied sich beim Ansäuern eine geringe Menge einer gelben Substanz ab, die dann nicht mehr in Alkalien löslich war, also wohl die Gruppe



enthalten dürfte. Es handelt sich hier jedoch nur um „Nebenprodukt".

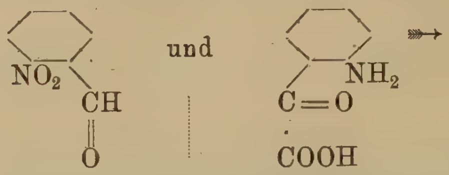
Die endgültige Beweisführung der Stellung der reduzierten NO_2-Gruppe wurde aus folgenden Überlegungen gewonnen. Zimmtsäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Benzaldehyd, indem R.CH=CH.COOH in R.CHO übergeht und der Rest =CH.COOH wahrscheinlich über Oxalsäure zur Kohlensäure oxydiert wird. Es war nun anzunehmen, dass die Phenylzimmtsäuren ähnlich reagieren würden unter Bildung von Benzaldehyden und Benzoylameisensäuren.

Es war also zu erwarten, dass bei der Oxydation von (α) o-Nitrophenyl-o-amidozimmtsäure als Oxydationsprodukte auftreten würden

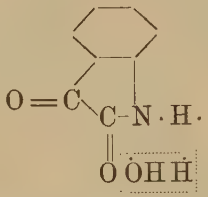


o-Amidobenzaldehyd und o-Nitrobenzoylameisensäure

von (α) o-Amidophenyl-o-nitrozimmtsäure aber



o-Nitrobenzaldehyd und o-Amidobenzoylameisensäure und daraus



Isatin

Tatsächlich wurden erhalten o-Amidobenzaldehyd und o-Nitrobenzoylameisensäure, wodurch die Lage der Amidogruppe bewiesen sein dürfte.

Experimenteller Teil.

??? 10 Tetrabromphenanthren

$C_{14} H_6 Br_4$.

Zu 100 g Phenanthren, in Schwefelkohlenstoff gelöst, wurde eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, auf 1 Phenanthren 4 Mol Brom, zugetropft, und das ganze 24 Stunden bei 15°—20° stehen gelassen. Es hatte sich kein festes Dibromid hierbei abgeschieden. Von dieser Lösung wurde auf dem Wasserbad der grösste Teil des Schwefelkohlenstoffs abdestilliert. Aus der restierenden öligen Lösung schieden sich bei längerem Stehen undeutliche Krystalle aus. Von der Mutterlauge getrennt und aus Toluol umkrystallisiert, bilden dieselben graue Flitter vom Smp. 225°, die in Nadeln sublimieren. Die Mutterlauge lieferte beim Stehen im Eisschrank noch eine zweite Krystallisation. Das Öl wird abgesaugt, und der Rückstand mit Äther gewaschen. Es ist in diesem schwer löslich und bildet ein gelblich-weisses Krystallpulver, das durch Umkrystallisieren aus Benzol, Alkohol etc., seinen Habitus wenig ändert. Sublimiert in weissen und

in gelben Nadeln, von denen die weissen bei 225° schmelzen und mit den aus der ersten Krystallisation identisch sind. Die gelben Nadeln erwiesen sich als Dibromanthracen und schmolzen, nachdem dieselben mechanisch von den anderen getrennt und umkrystallisiert, bei 219° C.

Das in Flittern krystallisierende Produkt, Smp. 225°, stellt ein Tetrabromphenanthren dar. In Eisessig, Benzol, Alkohol schwer löslich, in Äther fast garnicht, am leichtesten in Toluol. Ganz rein bildet es weisse, verfilzte Nadeln. Kleine Mengen lassen sich unzersetzt sublimieren und bilden lange stark glänzende Nadeln vom selben Schmelzpunkt

Brombestimmung: — 0,1700 g gaben 0,259 g AgBr.

Für $C_{14}H_6Br_4$ Ber. 64,77 % Br. Gef. 64,87 %.

Aus 100 g Phenanthren wurden ungefähr 7 g dieser Verbindung isoliert. Der Rest der Mutterlaugen bildete ölige Schmieren, die nicht mehr zum Krystallisieren gebracht werden konnten. Beim Destillieren entwichen grosse Mengen von HBr, bei 325°—340° gingen fest werdende Massen über, die bei 61° bis 74° schmolzen und durch Krystallisation in unverändertes Phenanthren und Monobromid, Smp. 63°, zerlegt werden konnten. Bei steigender Temperatur trat dann Zersetzung ein.

Tribromphenanthrenchinon.

$C_{14}H_5Br_3O_2$.

2 g Tetrabromphenanthren wurden mit 100 c. c. Eisessig gekocht (löst sich dabei nicht vollständig), und 2,5 g Chromsäure in Essigsäure gelöst in Portionen zugegeben. Die Lösung wurde dann im Sieden erhalten, bis alles Tetrabromphenanthren sich gelöst, dann noch kurze Zeit gekocht, und der grösste Teil der Essigsäure dann rasch abgedampft. Auf Zusatz von Wasser fällt das Chinon dann als ziegelrotes Pulver aus. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist dasselbe ziemlich schwer löslich, jedoch leichter als das Tetrabromphenanthren, aus welchem es gewonnen. Alkohol löst es nur wenig, siedender Eisessig verhältnissmässig leicht. Auffallend ist die grosse Löslichkeit in essigsäurehaltigem Äther, in welchem es bedeutend leichter löslich ist als in den einzelnen Bestandteilen. Aus einer heissen Lösung in Eisessig scheidet es sich als purpurnes Krystallpulver ab. Beim Eindunsten einer ätherischen Lösung im Vacuum

erhält man körnige, scharlach- bis purpurrote Krusten. In Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen langsam mit violetter Farbe. Es ist nicht unzersetzt sublimierbar.

Smp. bei 155°. Bei 138° fängt es schon zu sintern an.

0,1506 g Substanz gaben	0,1895 g Ag Br.
Berechnet für $C_{14}H_5Br_3O_2$	53,70 % Br.
Gefunden	53,57 % Br.

II. Ueber Benzalazine.

o-Nitrobenzalazin.

$$C_6H_4 < {NO_2 \atop CH.} N.N. {NO_2 \atop CH} > C_6H_4$$

Dasselbe wurde dargestellt nach den Angaben von *Curtius* und *Jay*[59]). 10 g o-Nitrobenzaldehyd wurden in wenig Alkohol gelöst und dann allmälig zu einer etwas erwärmten, wässrigen Lösung von der theoretischen Menge Hydrazinsulfat gegeben. Das Azin scheidet sich in Form gelber Flocken ab. Nach Verlauf der Reaktion, welche geringe Zeit, etwa 1 Stunde bis zum Schluss derselben bedarf, wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Der Smp. des so erhaltenen Azines liegt bei 203°. Aus Alkohol umkrystallisiert liefert dasselbe anisotrope Blättchen, Smp. 203°.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4N_4$

	C.	H.	O.	N.
	56.40 %	3.37 %		18.74 %
Gef.	56.05 %	3.52 %		—
	—	—		18.79 %

0,238 g. Substanz gaben 0,4891 g. CO_2 0,0754 g. H_2O.
0,179 g. Substanz gaben 28,7 c. c. feuchten Stickstoff bei 759 mm. und und 14° C.

Der zur Darstellung angewandte Aldehyd war aus o-Nitrozimmtsäure dargestellt und zeigte den Smp. 42.5°. Das Oxydationsprodukt desselben war eine Säure Smp. 146°. (o-Nitrobenzoesäure schmilzt bei 147°)

Um von diesem Körper, analog dem Verfahren von *Jay*[60]) zum o-o-Dinitrostilben zu gelangen, wurden folgende Versuche angestellt:

---

[59]) J. pr. [2] 39. 55. [60]) Loc. cit.

Das Azin wurde im Ölbade erhitzt. Noch ehe dasselbe vollständig geschmolzen (es waren 3 g in Anwendung gebracht), verpuffte es unter Flammenerscheinung unter Zurücklassung von schwammigen Kohlenmassen und Bildung von Cyan und Nitrobenzol. Eine gemässigte Stickstoffentwicklung war nicht zu erzielen.

Ein Gramm wurde dann unter Anwendung von vermindertem Druck im Ölbade erhitzt. Bei 190° färbte sich die Substanz braun und schmolz bei circa 195° unter Schäumen. Einzelne Nadeln sublimierten im Ansatzrohr des Kölbchens, bei höheren Temperaturen (205°) sammelte sich ein Tropfen Öl im kühlen Teil an, welcher aus Nitrobenzol bestand. Rückstand im Kolben unveränderte Substanz und Kohle. Bei einer Wiederholung des Versuches verpuffte das Ganze.

Ein Gramm wurde mit Sand vermengt und längere Zeit im Vacuum auf 195° erhitzt. Essigsäure nahm aus dem Reaktionsprodukt nur wenig auf und lieferte harzige unkrystallisierbare Produkte.

Ein Gramm o-Nitrobenzalazin wurde mit 2 g Nitrobenzol 8 Stunden lang auf 240° erhitzt. Das Nitrobenzol wurde dann mit Wasserdampf abgetrieben. Auch hier trat das gewünschte Produkt nicht auf.

o-Amidobenzalazin.

Drei Gramm o-Amidobenzaldehyd wurden in wenig verdünntem Alkohol gelöst. Zu einer warmen Lösung von der theoretisch erforderlichen Menge Hydrazinsulfat wurde genügend Natriumbicarbonat zugefügt, um die bei der Reaktion frei werdende Schwefelsäure zu binden. Darauf wurde die Lösung des Aldehyds zur Hydrazinlösung gegeben. Nach kurzer Zeit schieden sich hellgelbe Flocken des o-Amidobenzalazins aus. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet färbt sich dasselbe an den Rändern rot, man trocknet es am besten im Luftstrom. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es nicht besonders deutliche, flache Nadeln, die von 220° an sich zersetzen ohne zu schmelzen. In Wasser ist dasselbe etwas löslich, leicht löslich in Alkohol, etwas weniger löslich in Äther und Benzol. Der ätherischen Lösung wird es durch verdünnte Schwefelsäure entzogen. Bei längerem Aufbewahren (in dunklen Gläsern) zersetzt sich das o-Amidobenzal-

azin*. Ein solches Produkt zeigte den Smp. 238°, durch einmaliges Umkrystallisieren war derselbe auf 247° gestiegen.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_4$.		C. 70.59 %,	H. 5.88 %,	O.	N. 23.53
Gefunden	I.	C. 70.39 %,	H. 6.00 %,		—
	II.	—	—		N. 23.20 %

I. 0,169 g Substanz 0,4362 g CO_2 und 0,0913 g H_2O.

II. 0,1292 g Substanz gaben 25.8 c. c. feuchten Stickstoff b. 15° C. und 754 mm.

Im Gegensatz zu den bis jetzt beschriebenen Benzalazinen zersetzt sich das o-Amidobenzalazin schon etwas beim Kochen seiner wässrigen Lösung, indem Aldehyd entweicht

Bei dem Versuch, durch Destillation unter vermindertem Druck den „Azo" Stickstoff zu entfernen, trat vollkommene Zersetzung ein. Im übrigen verhielt es sich in dieser Hinsicht ähnlich dem o-Nitrobenzalazin.

* Eine ähnliche Zersetzung des o-Amidobenzaldehyds habe ich bemerkt. Reiner Amidobenzaldehyd, der längere Zeit in einem gestöpselten Glas aufgewahrt war, war im Wasser unlöslich geworden, in Alkohol sehr schwer löslich und gab mit Hydrazinsulfat keine Fällung mehr. Krystallform, grosse Blätter war unverändert geblieben.

Synthese von 1 Nitrophenanthren.

(α) Orthonitrophenyl o-nitrozimmtsäure.

$$C_6H_4 < {NO_2 \atop CH} : C < {C_6H_4NO_2 \atop COOH.}$$

Dieselbe wurde dargestellt aus o-Nitrophenylessigsäure und o-Nitrobenzaldehyd nach der *Perkin*'schen Synthese. Die zur Reaktion notwendige o-Nitrophenylessigsäure lässt sich am vorteilhaftesten durch Oxydation der leicht zu erhaltenden o-Nitrophenylbrenztraubensäure[61]) gewinnen.

Es ist von Bedeutung, die Reaktionsprodukte möglichst wasserfrei zu verwenden, da sonst die Ausbeute stark verringert wird.

25 g getrockneter o-Nitrobenzaldehyd und 34 gr o-Nitrophenylessigsaures-Natrium werden zusammen verrieben und in eine Druckflasche zusammen mit 120 g frisch destilliertem Essig-

[61]) Ber. 30 1043.

säureanhydrid, Sdep. 137°/138°, gebracht. Das Ganze erwärmte sich spontan, und die rote Flüssigkeit erstarrte bald daraufhin zu einem Krystallbrei (weisse wasserlösliche Nadeln). Das Ganze wurde dann 24 Stunden auf 115° erhitzt. Die Masse wurde dann noch warm aus der Flasche ausgegossen und erstarrte bald zu einer rötlichen Krystallmasse. Man gibt wenig Wasser, besser noch Alkohol, zu und dampft ziemlich bis zur Trockne ein. Das Ganze wird dann mit Natriumcarbonat gekocht. Von dem unlöslichen, in der Wärme öligen Rückstand, wird dann abfiltriert und aus der Lösung, nachdem mit Tierkohle gekocht worden, die Säure durch verdünnte Mineralsäure ausgefällt. Sie stellt so eine braune, sich schmierig zusammenballende Masse dar. Am besten reinigt man dieselbe, indem man sie wiederholt mit Natriumcarbonat in Wasser löst und nach dem Kochen mit Tierkohle aus der noch etwas warmen Lösung durch Säuren fällt. Fällt die Säure ziemlich rein weiss und fest aus, so wird dieselbe aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisiert, am besten so, dass man sie in reinem Alkohol löst und die 4—5 fache Menge Benzol zufügt. Man erhält dicke, hellgelbe Prismen, welche bei 206°/207° (206.4 beobachtet) schmelzen. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Säure in zierlichen oft zu Büscheln vereinigte Nadeln. In Alkohol äusserst leicht löslich, bildet sie damit leicht übersättigte Lösungen, die erst auf Zusatz eines Krystalls der Verbindung zu einem festen Krystallbrei erstarren. In Essigester, Eissessig, ist sie leicht löslich, in Benzol in der Hitze ziemlich leicht, in Äther wenig, in heissem Wasser sehr wenig. Sehr rein krystalisiert sie aus Benzol in ziemlich grossen kompakten Prismen, die beim Aufbewahren ihren Glanz verlieren und zerfallen. Die Nadelform aus verdünntem Alkohol ist beständig. — Ausbeute 60% bis 65%

I. 0,3205 g Substanz gaben 24.2 c. c. feuchten Stickstoff bei 746 mm und 13° C.

II. 0,2380 g Substanz gaben 0,4988 g CO_2 und 0,0712 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6N_2$		Gefunden I.	Gefunden II.
C.	57.32 %	—	57.15 %
H.	3.18 %	—	3.32 %
O.	30.58 %	—	—
N.	8.92 %	8.76 %	—
	100.00		

Das Natriumsalz ist in Alkohol und auch in Wasser äusserst leicht löslich; fällt man eine alkoholische Lösung desselben mit Äther, so erhält man es sehr rein in Form strohgelber Schüppchen. Aus der ätherischen Mutterlauge krystallisiert noch das Natriumsalz, beim freiwilligen Eindunsten derselben, in bis zu 1 cm grossen, rhombischen, dünnen Tafeln aus. Aus Benzol, in welchem es nicht so leicht löslich ist, oder aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol krystallisiert es in prismatischen Nadeln.

Das Bariumsalz, welches bedeutend weniger löslich ist in organischen Lösungsmitteln, immerhin noch leicht löslich, ausser in Äther, krystallisiert aus Alkohol und Benzol in kleinen hellgelben Prismen. Dieselben werden mit der Zeit undurchsichtig.

Das Silbersalz wurde durch doppelte Umsetzung aus dem Bariumsalz und Silbersulfat gewonnen. Dasselbe ist in Wasser ziemlich schwer löslich, in heissem nicht viel mehr als in kaltem. Beim Eindunsten der wässrigen Lösung scheidet sich fortwährend Silber ab, so dass es schwer wird, ein reines Salz zu erhalten. Eine kleine Menge verhältnissmässig reiner Krystalle wurden als schwach gelblich-graue, rosettenförmig angeordnete Nadelbüschel erhalten.

Ausser der (α) o-nitrophenyl-o-nitrozimmtsäure entstehen bei der Reaktion harzige Massen, die sich bei Gegenwart von Alkalie in Wasser etwas lösen und eine in Alkohol schwer lösliche Säure, rein weisse Nadeln, beim Liegen an der belichteten Seite rot werdend, in konzentrierter Schwefelsäure sich mit blauer Farbe lösend. Smp. 244° Korr.-Orthonitrozimmtsäure.

(α) o-Nitrophenyl-o-nitrozimmtsäureäthylester.

$$\begin{array}{l} NO_2\,C_6\,H_4\,.\,CH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ NO_2\,C_6\,H_4\,.\,C\,.\,COOC_2\,H_5. \end{array}$$

Um aus der Säure den Ester zu erhalten, wurden 100 g des Natriumsalzes in wenig Alkohol gelöst und mit überschüssigem Bromäthyl 12 Stunden lang unter Druck, (Druckflasche) auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten krystallisierten 36 g des Esters aus. In der Mutterlauge bleibt dann nur äusserst wenig Ester gelöst. Die unveränderte Säure erhält man rein zurück. Ein Versuch, die Säure, in absoluten Alkohol gelöst, durch

trockenes Salzsäuregas zu verestern, lieferte selbst nach 24 stündigem Erhitzen äusserst ungünstige Resultate. Die Lösung bräunt sich, und man erhält statt des glatt auskrystallisierenden Esters, harzige auch chlorhaltige Produkte, aus denen der Ester schwer und nur in geringen Mengen zu isolieren ist. Überhaupt verläuft die Esterbildung in diesem Fall sehr langsam. Obige Ausbeute, unter den günstigsten Bedingungen, beträgt nur 35 % der Theorie. Das Silbersalz ist, aus den früher angeführten Gründen, noch unzweckmässiger als Ausgangsmaterial anzuwenden.

Der Ester besitzt eine wunderbare Krystallisationsfähigkeit. In kaltem Alkohol ist derselbe nur sehr wenig löslich, in siedendem ziemlich leicht, sodass aus einer Lösung von 60 gr Ester in 1½ Liter siedendem Alkohol beim Erkalten über 55 gr sich wieder ausschieden. Aus diesem Lösungsmittel krystallisiert er in dicken, hellgelben Prismen und Würfeln. Sehr charakteristisch ist die Treppenkrystallbildung, welche genau wie bei Chlornatrium vor sich geht, indem auf der Oberfläche des Lösungsmittels Würfel sich bilden, welche, treppenförmig nach dem Innern einsinkend, wachsen. In nicht ganz reinem Zustand scheidet sich der Ester aus konzentrierten Lösungen manchmal ölig ab. In Äther ist er wenig löslich, in Benzol und Essigester löslich, in Wasser wenig. Schmelzpunkt 137°/138°. (137.4 gefunden.)

I. 0,200 g Substanz gaben 14.4 c. c. feuchten Stickstoff bei 22° und 754 mm.

II. 0,127 g Substanz gaben 0,2771 g CO_2 und 0,0489 g H_2O.

Berechnet für $C_{17} H_{14} O_6 N_2$		Gefunden I.	Gefunden II.
C.	59.68 %	—	59.50 %
H.	4.09 %	—	4.28 %
O.	28.04 %	—	—
N.	8.19 %	8.09 %	—
	100.00		

(α) o-Nitrophenyl-o-amidozimmtsäureäthylester.

$$\begin{array}{l} NO_2\,C_6\,H_4\,.\,C\,.\,COOC_2\,H_5 \\ \qquad\qquad\quad \| \\ NH_2\,C_6\,H_4\,.\,C\,.\,H. \end{array}$$

Um aus dem (α) o-Nitrophenyl-o-nitrozimmtsäureester das Amidoprodukt darzustellen, wurde zuerst mit Eisenoxydulsulfat

reduziert. 15,5 g Ester wurden in 500 c. c. Alkohol gelöst und Überschuss von Ammoniak zugesetzt. In die heisse Lösung wurden unter fortwährendem Turbinieren 75,6 g krystalliertes Eisenoxydulsulfat, in 500 c. c. Wasser gelöst, im Verlauf von 4 Stunden zugetropft. Es trat dabei deutlich der Geruch nach Mäuseexkrementen auf, wie bei der Darstellung von Acetamid. Ausbeute minimal. Der sich bildende Eisenniederschlag riss den Hauptteil des schwerlöslichen Esters mit sich nieder. Die Reduktion mit Zinnchlorür gab auch sehr schlechte Ausbeuten. Am erfolgreichsten liess sich der Ester mit Schwefelwasserstoff reduzieren.

Zu einer Lösung von 6,7 g Ester wurde die theoretische Menge einer alkoholischen Ammoniumsulfhydratlösung bei Wasserbadtemperatur zugetropft. Die Lösung färbt sich rot. Im Verlauf von 2—3 Stunden ist keine weitere Reaktion bemerkbar. Lässt man über Nacht stehen, so hat sich am nächsten Morgen die Flüssigkeit zur ursprünglichen Farbe erhellt und Schwefel abgeschieden. Die alkoholische Lösung wird, nachdem von Schwefel abfiltriert worden ist, in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Nachdem man kurze Zeit aufgekocht hat, wird vom unveränderten (α) o-Nitrophenyl-o-nitrozimmtsäureäthylester abfiltriert. Aus der Lösung krystallisiert dann der salzsaure Amidoester. Ausbeute 25 %. Es gelang mir in keiner Weise, diese Ausbeute zu steigern; zur Reduktion der 6,7 gr war fünfmalige Wiederholung des Verfahrens notwendig. Aus salzsäurehaltigem, sehr verdünntem Alkohol krystallisierte das salzsaure Amid in flachen, fingerförmig gruppierten, intensiv gelben Nadeln aus, die bei 191°/193° schmolzen. Aus Alkohol, in dem er sehr leicht löslich ist, (im doppelten Gewicht schon in der Kälte), scheidet es sich in sehr regelmässigen, dicken, sechsseitigen Tafeln aus, welche wabenförmig zusammengefügt sind. Dieselben schmelzen glatt bei 202°/203°, zersetzen sich bei 205° unter Entwicklung von Salzsäure. In Benzol sind sie leicht löslich, jedoch weniger als in Alkohol, in Äther wenig, in Petroläther nicht. In heissem Wasser löslich. Das Sulfat ist in den entsprechenden Lösungsmitteln weniger löslich als das Chlorid. Am besten krystallisiert es aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol. Man erhält dann hellgebe, verfilzte Nädelchen, welche bis 300° unverändert bleiben und sich dann unter Zersetzung schwärzen. Aus einer ätherischen Lösung des Amins

scheidet sich beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure das schwefelsaure Amin in kanariengelben Flocken aus.

Das freie Amin konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Durch Basen fällt es aus einer sauren, wässrigen Lösung in gelben Flocken aus, die beim Abfiltrieren zu einer harzigen Masse zusammenbacken, welche sich an der Luft sofort bräunt. In Alkohol ist es sehr leicht löslich, in Benzol und Äther weniger. Sämtliche Lösungsmittel gaben nur amorphe Rückstände.

Die bei 202°/203° schmelzenden Krystalle des salzsauren (α) o-Nitrophenyl-o-amidozimmtsäureäthylesters wurden zur Analyse genommen.

I. 0,1297 g Substanz gaben 9,4 c. c. feuchten Stickstoff bei 21° C. und 751 mm.

II. 0,2016 g Substanz gaben 0,431 g CO_2 und 0,091 g H_2O.

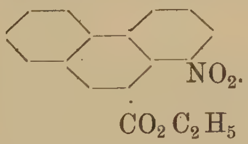
Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4N_2 + HCl$.		Gefunden I.	Gefunden II.
C.	58.54 %	—	58.30 %
H.	4.88 %	—	5.01 %
O.	18.36 %	8.15 %	—
N.	8.03 %	—	—
Cl.	10.19 %	—	—
	100.00		

III. 0,208 g schwefelsauren Amidozimmtsäureesters gab 13.9 c. c. feuchten Stickstoff bei 23° C. und 750 mm.

Ber. für $C_{17}H_{16}O_4N_2 + \frac{H_2SO_4}{2}$	Gefunden
7.75 % N	7.43 %

Bei der Reduktion mit Eisen entstand als Nebenprodukt eine geringe Menge eines in gelben Rhomben krystallisierendes Produktes, Smp. 119° C.

1 Nitrophenanthren 10 Carbonsäureäthylester.



Der salzsaure (α) o-Nitrophenyl-o-amidozimmtsäureester wurde in das Sulfat übergeführt, indem er in wenig Alkohol gelöst wurde; hiezu wurde alkoholische Natronlaugelösung zugefügt

bis HCl eben abgestumpft, und dann das Natriumchlorid durch das 3 bis 4fache Volumen Äther gefällt. Eingeengt und mit Schwefelsäure versetzt, erhielt man eine konzentrierte Lösung des Sulfats. Zu dieser Lösung des reinen Produktes wurde unter starker Kühlung etwas mehr als die berechnete Menge einer ätherischen Lösung von Äthylnitrit zugefügt. Es scheidet sich hierbei infolge der Kühlung etwas des Amidosulfats aus, welches sich jedoch allmälig in die Diazoverbindung umwandelt. Die Salpetrigsäurereaktion verschwindet nur sehr langsam. Man fügt Äther zu und lässt einige Stunden kalt stehen. Das Diazoprodukt scheidet sich als braune Krystallmasse ab und wird auf einem Saugfilter gesammelt. Krystallform — Nadeln. Es verpufft beim Erhitzen ziemlich lebhaft. In Wasser ist es bedeutend löslicher als das Amidosulfat, aus dem es entstanden. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft rasch rot. Mit β-Naphthylamin kuppelt es zu einem an Eosin erinnernden Farbstoff, der schwach fluoresciert, und mit Säuren keinen Farbenumschlag gibt; mit α-Naphthylamin gibt es bordeauxrote Färbung, welche mit Säuren intensiv violett wird.

Die wässrige Lösung der Diazoverbindung wurde mit Kupferpulver geschüttelt, bis keine Färbung mit α-Naphthylamin mehr eintrat. Es schied sich dabei fast augenblicklich eine rot gefärbte Masse aus. Vom Kupfer wurde abfiltriert, die Lösung mit Äther ausgeshüttelt und das etwas getrocknete Kupferpulver mit Äther extrahiert. Man bekommt beim Eindunsten der letzteren ätherischen Lösung ziemlich reine Krystalle. Der Äther von der wässrigen Lösung liefert eine intensiv rote Masse, welcher der Ester am besten durch Kochen mit alkoholhaltigem Wasser entzogen werden kann.

Aus Äther oder Essigester umkrystallisiert, bildet der 1 Nitro-10-carbonsäureäthylester flimmernde zu Büscheln vereinigte Nadeln, die ganz rein, nur schwach gelb gefärbt sind und glatt bei 152° C. schmelzen. Dieselben sind am leichtesten löslich in Essigester oder Eisessig, in der Wärme löslich in Alkohol, wenig in Benzol und Äther, fast gar nicht in Petroläther, etwas löslich in heissem Wasser.

I. 0,1022 g Substanz gaben 4 c. c. feuchten Stickstoff bei 14° C. und 765 mm.

II. 0,1202 g Substanz gaben 0,3045 g CO_2 und 0,050 g H_2O.

Ber. für $C_{17}H_{13}O_4N$	Gefunden I.	Gefunden II.
C. 69.15 %	—	69.09 %
H. 4.41 %	—	4.62 %
O. 21.69 %	—	—
N. 4.75 %	4.63 %	—
100.00		

Es gelang nicht, aus dem Ester die Äthylgruppe zu spalten. 0,442 g desselben wurden mit 40 c. c. Eisessig in einer Platinschale gekocht und dann bis zur Trockene eingedampft. Es ergab sich kein Gewichtsverlust. Es blieben 0,442 g, Smp. 152°, unverändert zurück. Mit Essigsäureanhydrid dasselbe Resultat. Der Ester wurde mit alkoholischer Kalilauge bis zur Trockene eingedampft. Der von Kalium befreite Ester wog 0,442 g, Smp. 152°, unverändert. Mit wässriger Salzsäure unter Druck erhitzt, trat keine Reaktion ein. Daraufhin wurde der Ester in einer Druckflasche mit 50 c. c. verdünnter Jodwasserstoffsäure im Wasserbad 4 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten war kein Jodäthyl wahrzunehmen, die Substanz schwamm unverändert in der wässrigen Säure. Hierauf wurde während 10 Stunden im Glyzerinbad auf 125° und darüber erhitzt. Nach dem Erkalten war der Geruch von Jodäthyl bemerkbar, Kalilauge nahm jedoch nur Spuren eines mit Säuren als braune Flocken ausfallenden Körpers auf, dessen Menge zu gering war, um denselben auf dem Filter zu sammeln.

Um zu der 1 Nitrophenanthren-10-carbonsäure zu gelangen, musste demnach statt von dem Ester von der (α) o-Nitrophenyl-o-nitrozimmtsäure selbst ausgegangen werden.

(α) o-Nitrophenyl o-amidozimmtsäure.

Eine Lösung des Natriumsalzes der öfters schon genannten Zimmtsäure werden mit Ammoniumcarbonat schwach alkalisch gemacht, und tropfenweise mit einer titrierten Ammoniumsulfhydrat Lösung in berechneter Menge versetzt. Nachdem alle Reduktionsflüssigkeit zugegeben war, wurde die Flasche verschlossen und der Inhalt ca. 8 Stunden auf 75° erwärmt. Die Reduktion geht ähnlich wie beim Ester vor sich. Nach Zusatz von dem Reduktionsmittel färbt sich die Lösung rötlich braun. Nach Verlauf von einigen Stunden fängt erst eine Schwefelabscheidung an, geht aber dann rasch von statten, indem die Farbe der Lösung dabei von rotbraun in gelb übergeht. Von

dem abgeschiedenen Schwefel abfiltriert, fiel aus der Lösung die (α) o-Nitrophenyl-o-amidozimmtsäure in intensiv gelben Flocken aus, welche bei 194°/195° schmelzen. Dieselbe ist leicht löslich in Äther und sämtlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzin und Petroläther. Aus einem Gemisch von Äther und Petroläther krystallisiert sie in citronengelben, seideglänzenden, zu zierlichen Büscheln vereinigter Nadeln. Diese zeigen ein sehr eigentümliches Verhalten. Erhitzt man die Verbindung in Smp. Röhrchen von 100° aufwärts, so schmilzt dieselbe unscharf bei 183°—185°. Bringt man ein Röhrchen mit einigen Krystallen plötzlich in heisses Öl, so schmelzen dieselben schon weit unter dieser Temperatur. Erhitzt man rasch von zirka 125° an, so schmelzen die Krystalle glatt bei 126°/127° zu einer gelben Flüssigkeit, welche bei 128° wieder erstarrt ist, und dann, etwas unscharf, bei 183°/185° schmilzt. Für die aus Alkaliesalz gefällte Säure war der Smp. 194° gefunden worden. Es mag dieses wohl seinen Grund in der Umlagerung der niedriger schmelzenden in die höher schmelzende Form finden. Parallele Fälle sind uns von *Pschorr*[62]) berichtet worden.

1 Nitrophenanthren-10-Carbonsäure.

Diazotiert wurde die (α) o-Nitrophenyl-o-amidozimmtsäure wie folgt. Dieselbe wurde in wenig Wasser mittelst Natriumhydroxd gelöst, und zu dieser Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit zugefügt. Dieses Gemisch wurde in 20 c. c. H_2O und 10 c. c. konzentrierte Schwefelsäure, unter 0° abgekühlt, eingetropft. Das Ganze erstarrt bald zu einem Krystallbrei, vermengt mit den gelben Flocken des Diazosulfats. Nach längerem Stehen in der Kälte wurde abgesaugt. Das auf dem Filter befindliche Diazoprodukt wird dann in schwefelsäurehaltigem Wasser, in welchem es relativ leicht löslich ist, aufgenommen. Mit β-Naphthylamin kuppelt die Diazoverbindung zu einem orangeroten Farbstoff, mit α-Naphtylamin bordeauxrot, mit Alkalien fast farblos (gelb) werdend.

Die Lösung der Diazoverbindung wurde mit Kupferpulver geschüttelt, bis keine Farbreaktion mit α-Naphthylamin mehr eintrat. In der Flüssigkeit schied sich dabei das Phenanthrenprodukt in rein weissen Flocken aus. Der Niederschlag mit dem

62) Ber. 33. 168.

Kupferpulver wurde auf dem Filter gesammelt, und die Säure mit Natronlauge in Lösung gebracht. Aus dieser Lösung fällt mit Säuren die 1 Nitrophenanthren-10-carbonsäure in schwach gefärbten Flocken aus. Durch wiederholtes Fällen aus dem Natronsalz färbt sich dieselbe unter scheinbarer Zersetzung dunkler. In Äther gelöst und im Vacuum eingedampft bildet sie braune Krusten, welche aus Eisessig umkrystallisiert, gelbliche, kleine Nadeln vom Smp. 233°/234° bilden. Dieselben sind in Alkohol Essigester, und Eisessig leicht löslich, in Benzol und Äther mässig löslich, in Petroläther und Wasser sehr wenig. Die Analyse eines nicht ganz reinen Calciumsalzes gab folgende Werte:

I. 0,1906 g gaben 0,119 g CO_2; 0,0498 g H_2O und 0,020 Ca O.

II. 0,143 g gaben 6,2 c. c. feuchten Stickstoff bei 14° C und 754 mm.

Ber. für $(C_{15}H_8O_4N)_2$ Ca		Gefunden I.	II.
C.	62.93 %	62.44 %	—
H.	2.80 %	2.90 %	—
O.	22.38 %	—	—
N.	4.90 %	—	5.15 %
Ca	6.99 %	7.49 %	—

1 Nitrophenanthren.

Die 1 Nitrophenanthren-10-carbonsäure schmilzt im Vaccuum unter Aufblähen und hinterlässt einen kohligen Rückstand. Bei Anwendung ganz geringer Mengen gelingt die Überführung in 1 Nitrophenanthren. Es wurden 0,05 g in einem kleinen Glaskügelchen mit ausgezogenem Rohr der Vaccuumdestillation unterworfen. Beim Erhitzen auf 240° bis 250° auf längere Zeit, unter verminderten Druck, sammelten sich oberhalb der Kugel Öltropfen an. Die Kugel wurde abgeschnitten und das Öl noch einige Mal im Vacuum umdestilliert Man erhält auf diese Art rein hellgelbe Öltropfen des 1 Nitrophenanthrens, welche beim Erkalten leicht zu radial angeordneten Nadeln erstarren und scharf bei 127° C. schmelzen.

Zur Analyse genügende Mengen konnten leider nicht erhalten werden.

Strukturbewiss der (α)-Nitrophenyl-o-amidozimmtsäure.

1 g der Säure wurden mit der theoretischen Menge von Kaliumpermanganat, unter fortwährendem Schütteln mit Äther, oxydiert. Vom gebildeten Mn_2O_3 wurde abfiltriert, dasselbe wurde mit Äther gewaschen, und die Lösung öfter mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen wurden eingedampft, das braune ölige Produkt welches zurückblieb in Natriumbisulfit gelöst, der Aldehyd mit Na_2CO_3 ausgefällt und wiederum in Äther gelöst. Der Äther lieferte im Vacuum ein gelbes Produkt, welches den Smp. 38° und die charakteristischen Eigenschaften des o-Amidobenzaldehyds zeigte.

Aus der eingeengten alkalischen Lösung fiel auf Säurezusatz eine ölige Verbindung aus, die sich beim Erwärmen wieder löste. Sie wurde mit Äther dieser Lösung entzogen, und blieb nach Verdunsten desselben als braungelbliches Öl zurück, welches im Vaccuum langsam erstarrte und den Smp. 48° und sonstige Eigenschaften der o-Nitrobenzoylameisensäure zeigte.

Lebenslauf.

Verfasser dieses, Henry C. P. Weber, evangelischer Konfession, wurde geboren zu Bloomfield, Staat New-Jersey, U. S. A., im Jahre 1878 am 17. Juli, als Sohn von H. J. Weber Ph. D., Professor der Kirchengeschichte und dessen Ehefrau Lydia geb. Reppin. Vom 7. bis zum 14. Lebensjahre besuchte derselbe die städtische Schule zu Philadelphia und daraufhin 4 Jahre die „Central High School“ ebendaselbst, und dann 3 Jahre die „Technical School“ zu Newark N.-J.

Im Wintersemester 1899/1900 bezog derselbe die Universität Leipzig als stud. chem. und bestand am Ende des Wintersemesters 1900/1901 das Verbandsexamen bei Herrn Prof. Beckmann. Vorliegende Arbeit wurde daraufhin im Sommersemester 1901 auf Veranlassung des Herrn Prof. Medicus hier übernommen und Ende des Wintersemesters 1902/1903 zum Abschluss gebracht.

Es wurden die Vorlesungen und Übungen der folgenden Professoren besucht: Leipzig: Beckmann, Credner, Knoblauch, Ostwald, Wagner, Wiedeburg, Wislicenus†, Zirkel. Würzburg: Kraus, Medicus, Wien.

Es sei dem Verfasser gegönnt, seinen Lehrern an dieser Stelle seinen Dank hiermit auszusprechen.

Würzburg, 8. Mai 1903.